6/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

```
010734697
WPI Acc No: 1996-231652/199624
Related WPI Acc No: 1996-011816; 1996-231653; 1997-481401; 1997-481402;
  1997-481403
XRAM Acc No: C96-073294
  Alkali and boron oxide-rich glass fibre compsn. - has
 bio-degradability, good moisture resistance and good processability.
Patent Assignee: GRUENZWEIG & HARTMANN AG (GRUZ )
Inventor: BATTIGELLI J; DE MERINGO A; FURTAK H
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
                                                            Week
                                            Kind
              Kind
                     Date
                             Applicat No
                                                   Date
Patent No
                                                 19940528 199624 B
              A1 19960509 DE 4418726
                                             Α
DE 4447576
                             DE 4447576
                                                 19940528
                                             Α
Priority Applications (No Type Date): DE 4418726 A 19940528; DE 4447576 A
  19940528
Patent Details:
                                     Filing Notes
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                     4 C03C-013/00
                                     Div ex application DE 4418726
DE 4447576
             A1
                                     Div ex patent DE 4418726
Abstract (Basic): DE 4447576 A
        A novel biodegradable glass fibre compsn. contains (by wt.) 45-57 %
    SiO2, 0-5 % Al2O3, 10-16 % CaO + MgO, 15-23 % Na2O + K2O, 10-18 % B2O3
    and 0-4 % P205. Pref the compsn. contains: (a) 47-57 % SiO2, 0.5-4 %
    Al203, 12-15 % CaO + MgO, 16-20 % Na2O + K2O, 10-16 % B2O3 and 0-2%
    P205; or (b) 52-57 % SiO2, 0-1.5 % Al2O3, 11-12.5 % CaO + MgO, 16-18.5%
    Na20 + K20, 10-14 % B203 and 0-1 % P205.
        USE - Esp. as fine dia. glass fibres e.g. for insulation purposes.
       ADVANTAGE - The compsn. can be processed by centrifugal spinning to
    produce fibres with good moisture resistance and biodegradability.
        Dwq.0/0
Title Terms: ALKALI; BORON; OXIDE; RICH; GLASS; FIBRE; COMPOSITION; BIO;
  DEGRADE; MOIST; RESISTANCE; PROCESS
Derwent Class: L01
International Patent Class (Main): C03C-013/00
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): L01-A06C
```

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

Derwent Registry Numbers: 0104-U; 1151-U; 1689-U; 1706-U; 1714-U; 1895-U;

© 2002 The Dialog Corporation

1947-U

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Offenlegungsschrift

(5) Int. Cl.6: C 03 C 13/00

® DE 44 47 576 A 1



DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen:

P 44 47 576.4

Anmeidetag:

28. 5.94

43 Offenlegungstag:

9. 5.96

THE BRITISH LIBRARY 23 MAY 1996

SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

① Anmelder:

Grünzweig + Hartmann AG, 87059 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469 München

- (E) Teil aus: P 44 18 726.2
- ② Erfinder:

De Meringo, Alain, Paris, FR; Battigelli, Jean, Rantigny, FR; Furtak, Hans, Dr., 67346 Speyer, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Glasfaserzusammensetzungen
- Biologisch abbaubare Glasfaserzusammensetzung, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtspro-

SiO₂

45 bis weniger als 57

Al₂0₃

0 bis 5

CaO + MgO

10 bis 16

 $Na_2O + K_2O$

15 bis 23 10 bis 18

B₂O₃ P205

0 bis 4.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist.

Es sind im Stande der Technik einige Glasfaserzusammensetzungen beschrieben, von denen angegeben wird, daß sie biologisch abbaubar sind.

Die biologische Abbaubarkeit von Glasfaserzusammensetzungen ist insofern von großer Bedeutung, weil verschiedene Untersuchungen darauf hinweisen, daß ei- 10 nige Glasfasern mit sehr kleinen Durchmessern im Bereich von kleiner 3 µm kanzerogen sein können, biologisch abbaubare Glasfasern solcher Dimensionen aber keine Kanzerogenität zeigen.

Neben der biologischen Abbaubarkeit sind jedoch 15 auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Glasfasern bzw. der daraus hergestellten Produkte, die Beständigkeit der Glasfasern sowie die Verarbeitbarkeit der Glasfaserzusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Glasfasern werden beispielsweise 20 in großem Umfang zu Dämmzwecken eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit erforderlich.

Ferner muß die Glasfaserzusammensetzung eine Verarbeitbarkeit nach bekannten Verfahren zur Herstel- 25 besserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit erreicht werlung von Glasfasern mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise der Zentrifugaltechnik, insbesondere der Innerzentrifugaltechnik, ermöglichen (diese Technik ist beispielsweise in der US-PS 4 203 745 beschrieben).

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer neuen 30 Glasfaserzusammensetzung, die sich durch biologische Abbaubarkeit auszeichnet, eine gute Stabilität bzw. Resistenz gegen Feuchtigkeit aufweist und sich gut verarbeiten läßt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die- 35 se Aufgabe durch eine Glasfaserzusammensetzung gelöst werden kann, die erhebliche Mengen an Alkalioxiden und Boroxid umfaßt, sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid enthält.

Es hat sich gezeigt, daß eine solche Glasfaserzusam- 40 mensetzung die Kombination der notwendigen Eigenschaften, nämlich biologische Abbaubarkeit, Resistenz gegen Feuchtigkeit sowie gute Verarbeitbarkeit erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, die gekenn- 45 zeichnet ist durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	45 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
$Na_2O + K_2O$	15 bis 23
B_2O_3	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

Die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen sind mit der Zentrifugaltechnik verarbeitbar. Die erhaltenen Fasern haben gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. Überraschenderweise zeigen die Glasfa- 60 serzusammensetzungen biologische Abbaubarkeit.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

SiO ₂	47 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
Na ₂ O + K ₂ O	16 bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 16
P ₂ O ₄	0 his 2

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

2

SiO ₂	52 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0 bis 1,5
CaO + MgO	11 bis 12,5
$Na_2O + K_2O$	16 bis 18,5
B_2O_3	10 bis 14
P_2O_5	0 bis 1

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen weniger als 56,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid auf.

Durch den Zusatz an Aluminiumoxid kann eine Verden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0, 5 Gewichtsprozent Aluminiumoxid.

Die biologische Abbaubarkeit kann durch den Zusatz von Phosphorpentoxid gesteigert werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 Gewichtsprozent P₂O₅.

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfindungsgemä-Ben Glasfaserzusammensetzungen wurde mittels einer Standardmethode, die als "DGG-Methode" bekannt ist, ermittelt. Bei der DGG-Methode werden 10 g feingemahlenes Glas mit einer Korngröße zwischen etwa 360 und 400 µm in 100 ml Wasser beim Siedepunkt 5 Stunden gehalten. Nach schneller Abkühlung des Materials wird die Lösung filtriert und ein bestimmtes Volumen des Filtrats zum Trockenen eingedampft. Das Gewicht des so erhaltenen trockenen Materials erlaubt es, die Menge an im Wasser gelöstem Glas zu berechnen. Die Menge ist in Milligramm per Gramm des untersuchten Glases angegeben.

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemä-Ben Glaszusammensetzungen wurde untersucht, indem 1 g des Glaspulvers, wie bei der DGG-Methode beschrieben, in eine physiologische Lösung der nachste-50 henden Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,4 eingebracht wurde:

	NaCl	6,78
	NH4Cl	0,535
,	NaHCO ₃	2,268
	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	0,166
	(Na ₃ citrat) 2H ₂ O	0,059
	Glycin	0,450
	H ₂ SO ₄	0,049
,	CaCl ₂	0,022

Es wurden dynamische Versuchsbedingungen gewählt, wie sie bei Scholze und Conradt beschrieben sind. 65 Die Fließgeschwindigkeit betrug 300 ml/Tag. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Die Ergebnisse sind als Prozent SiO2 in der Lösung × 100 nach 14 Tagen angege-

BEST AVAILABLE COPY

DE 44 47 576 A1

25

30

45

50

55

60

3

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	56,0	
Al ₂ O ₃	1,0	
CaO	9,0	
MgO	4,0	
Na ₂ O +	18,0	
K₂O	1,0	
B ₂ O ₃	10.5	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

Beispiel 2

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	55,0	
Al ₂ O ₃	1,0	
CaO	9,0	
MgO	4,0	
Na ₂ O	18,0	
K₂O	1,0	
B ₂ O ₃	10,5	
P ₂ O ₅	1,0	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Beispiel 3

SiO ₂	56,5	
Al ₂ O ₃	0,5	
CaO	8,0	
MgO	3,5	
Na ₂ O	17,8	
K ₂ O	0,2	
B ₂ O ₃ .	12,0	
P ₂ O ₅	1,0	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 50 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

.. Beispiel 4

	SiO ₂	49,5
	Al ₂ O ₃	3,0
5	CaO	9,0
	MgO	4,0
	Na ₂ O	17,5
	K₂O	0,5
B ₂ O ₂		16,0
10	diverse	0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 30 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

Beispiel 5

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	48,5
Al ₂ O ₃	3,0
CaO	9,0
MgO	4,0
Na ₂ O	17,5
K₂O	0,5
B_2O_3	16,0
P ₂ O ₅	1,0
diverse	0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 30 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Patentansprüche

1. Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	45 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
$Na_{2}O + K_{2}O$	15 bis 23
B ₂ O ₃	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

2. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	47 bis weniger als 5
Al ₂ O ₃	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
$Na_2O + K_2O$	16 bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 16
P ₂ O ₅	0 bis 2

3. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Ge-

52 bis weniger als 57 SiO₂ 0 bis 1,5 Al₂O₃

11 bis 12,5 CaO + MgO $Na_2O + K_2O$ 16 bis 18.5 B₂O₃ 10 bis 14

0 bis 1 P₂O₅

4. Glasfaserzusammensetzung nach einem der An- 10 sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 56,5 Gewichtsprozent beträgt.

5. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der 15 Gehalt an Aluminiumoxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

6. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumgehalt mindestens 0,5 Gewichtsprozent 20 beträgt.

7. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Phosphoroxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

8. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Boroxid mehr als 12 Gewichtsprozent beträgt.

30

35

40

45

50

55

60

EST AVAILABLE COPY